

(19) DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK



Wirtschaftspatent

Erstellt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

PATENTSCHRIFT

ISSN 0433-6481

(11)

210 607

Int.Cl.³

3(51) A 61 F 1/00

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP A 61 F/ 2439 885

(22) 13.10.82

(44) 20.06.84

(71) TH. KARL-MARX-STADT:DD;
 (72) KUNZE, PETER, DR. SC. NAT., DIPL.-LEHRER; KRYSMANN, WALDEMAR, DR. RER. NAT., DIPL.-CHEM.;
 MARX, GUENTER, PROF. DR. SC. NAT., DIPL.-CHEM.; KNOEFLER, WOLFRAM, DR. MED.; DD;
 GRAP, HANS-LUDWIG, DIPL.-STOM.; HAMPEL, HORST, DR. MED.; DD;

(54) BESCHICHTETES IMPLANTAT

(57) Das beschichtete Implantat findet Anwendung in der Medizin als Hemi- und Endoprothese. Ziel und Aufgabe der Erfindung bestehen darin, ein Implantat mit hoher Gewebefreundlichkeit und langer Liegedauer zu schaffen, das passivierende Eigenschaften bezüglich der Diffusion von Implantatmaterialien besitzt und deren Beschichtung eine große Haftfestigkeit zum Implantat aufweist. Erfindungsgemäß wird die Aufgabe gelöst, indem die Schicht eine anodische Oxidschicht ist, die unter Funkenentladung in wässrigen Elektrolyten entstanden ist, Stimulatoren in Form von Anionen und/oder-Kationen und thermische Erschmelzungen enthält.

-1-

Beschichtetes Implantat

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft beschichtete Implantate für die Verwendung als Hemi- und Endoprothese.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Die bekannten Implantate bestehen entsprechend ihres Verwendungszweckes aus Kohlenstoff, Tantal, Titan, Aluminiumoxid-keramik, organischen Kunststoffen, definierten Legierungen und anderen Materialien.

Eine Verbesserung der Implantateigenschaft wird durch eine Vergütung der Oberfläche erreicht.

In DE-OS 2.324.867 wird beschrieben, daß Lithium-, Bor-, Kohlenstoff-, Fluor-, Natrium-, Magnesium-, Silicium-, Phosphor-, Kalium- und/oder Kalziumionen in die Oberfläche eingelagert werden, um die Gewebefreundlichkeit der Oberfläche zu erhöhen. Dadurch kann zwar das Anwachsen des Gewebes beschleunigt werden, aber der schädliche Einfluß der Implantatmaterialien, die durch Diffusion in das Implantatbett gelangen, wird nicht eingeschränkt.

Das kann durch eine Passivierung der Implantatoberfläche erreicht werden, wie es in der DE-OS 2.838.759 beschrieben wird. Hier wird versucht, durch Aufbringen einer passivierenden Schicht die Diffusion der Implantatmaterialionen zu verbinden und eine physiologisch aktive Schicht zu schaffen, die eine Wesensgleichheit von Implantatoberfläche und

- 2 -

Implantatbett herstellt. Das Aufbringen dieser Schichten ist nur mittels aufwendiger vakuumtechnischer Verfahren möglich. Ein weiterer Nachteil besteht darin, daß die Haftfestigkeit der Schichten auf der Implantatoberfläche und untereinander, vom Verfahren abhängig, nicht immer ausreichend ist.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, ein Implantat mit hoher Gewebefreundlichkeit und langer Liegedauer zu schaffen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die Aufgabe der Erfindung besteht in der Herstellung von Implantaten, deren Oberflächenschicht gewebefreundlich gegenüber dem Implantatbett wirkt, passivierende Eigenschaften bezüglich der Diffusion von Implantatmaterialien besitzt und eine große Haftfestigkeit zum Implantat aufweist.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe gelöst, indem ein Implantat aus Ventilmetalld bzw. dessen Legierungen oder aus einem mit Ventilmetalld bzw. dessen Legierungen überzogenen Werkstoff, das als Hemi- und Endoprothese Verwendung findet, mit einer passivierenden und physiologisch aktiven Schicht versehen ist, die eine anodische Oxidschicht ist, die unter Funkenentladung in wäßrigen Lösungen entstanden ist, die Stimulatoren in Form von Anionen und/oder Kationen und thermische Erschmelzungen als Haftvermittler enthält.

Die anodische Oxydation unter Funkenentladung wird nach dem DD-WP 142.360 durchgeführt.

Die wäßrigen Elektrolyte, in denen die anodische Oxydation unter Funkenentladung abläuft, enthalten für das Einwachsen des Implantates im lebenden Körper Stimulatoren in Form der Anionen Phosphat, Silikat, Fluorid, Karbonat, Borat und in Form der Kationen Na, K, Ca, Mg einzeln oder deren Mischun-

- 3 -

gen in den Konzentrationen vorzugsweise von 0,01 bis 1 Mol/l. Diese Stimulatoren bewirken eine Wesensgleichheit von Implantatoberfläche und Implantatbett.

Durch die anodische Oxydation unter Funkenentladung wird ein signifikantes, arteigenes Oxid gebildet. Das unter verfahrensspezifischen Plasmabedingungen erzeugte Oxid ist durch seine charakteristische Oberflächenstruktur mit thermischen Erschmelzungen, die ausgeprägte Haftvermittler sind, gekennzeichnet. Die Oberflächenstruktur dieses Oxides wird den medizinischen Erfordernissen durch Variation der Verfahrensparameter angepaßt.

Diese thermodynamisch stabilen Oxidmodifikationen sind haftfest auf dem Implantatmaterial und korrosionsbeständig und gewährleisten dadurch auch im lebenden Organismus eine hohe Liegedauer.

Die Herstellung der beschichteten Implantate vollzieht sich gewöhnlich in einem Einstufenprozeß einer technologisch einfachen und unkomplizierten Beschichtung.

Um gewebespezifische Eigenschaften des Implantates zu erzeugen, kann eine Nachbehandlung in spezifisch wirkenden Medien, wie z.B. H_3BO_3 , Aminosäuren, Antibiotika u.a., durchgeführt werden.

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung soll an zwei Beispielen näher erläutert werden. Ein mit Aluminium überzogener Edelstahlschaft einer Endoprothese erhält eine anodische Oxidschicht von 10 µm Dicke mittels Funkenentladung in einem Elektrolyten, der 0,8 Mol/l an Fluorid und Karbonat und 0,4 Mol/l Phosphat und 0,1 Mol/l Borat enthält. Es entsteht eine raupenartige Oberflächenstruktur mit thermischen Erschmelzungen, in der die physiologisch aktiven Ionen als Stimulatoren eingelagert sind. Dadurch wird die Gewebefreundlichkeit und die gute Haftvermittlung erreicht.

- 4 -

Ein beschichtetes Implantat aus Tantal besitzt eine festhaftende, dichte Ta_2O_5 -haltige Schicht mit den entsprechenden Stimulatoren, wenn entsprechend Ausführungsbeispiel 1 das Tantal-Implantat der anodischen Oxydation mittels Funkenentladung unterzogen wurde.

-5-

Erfindungsanspruch

1. Beschichtetes Implantat aus Ventilmaterial bzw. dessen Legierungen oder aus einem mit Ventilmaterial bzw. dessen Legierungen überzogenen Werkstoff zur Verwendung als Hemi- und Endoprothese, das mit einer passivierenden und physiologisch aktiven Schicht versehen ist, dadurch gekennzeichnet, daß diese Schicht eine anodische Oxidschicht ist, die unter Funkenentladung in wässrigen Elektrolyten entstanden ist, Stimulatoren in Form von Anionen und/oder Kationen und thermische Erschmelzungen enthält.
2. Beschichtetes Implantat nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß die Stimulatoren vorzugsweise in Form der Anionen Phosphat, Silikat, Fluorid, Karbonat, Borat und vorzugsweise in Form der Kationen Na, K, Ca, Mg einzeln oder in Mischung dieser Ionen im Elektrolyten in einer Konzentration von vorzugsweise 0,01 bis 1 Mol/l vorliegen.

WM/bg

Translation of DD-Patent 210 607

INVENTION CLAIM:

1. Coated implant made of a valve metal or its alloys or of a material coated with valve metal or its alloys for use as a hemi- or endoprosthesis, which implant is provided with a passivating and physiologically active coating, characterized in that said coating comprises an anodic oxide layer which is formed by spark discharge in an aqueous electrolyte and includes stimulators in the form of anions and/or cations and thermically smelted matter.
2. Coated implant according to point 1, characterized in that said stimulators are present in the electrolyte preferably in the form of the anions phosphate, silicate, fluoride, carbonate, borate and preferably in the form of the cations Na, K, Ca, Mg individually or in a mixture of these ions in a concentration of preferably 0.01 to 1 mol/l.

FIELD OF USE OF THE INVENTION

The invention concerns coated implants for the use as a hemi- and endoprosthesis.

CHARACTERISTIC OF THE PRIOR ART TECHNICAL SOLUTIONS

The known implants, depending on their purpose of use, are made of carbon, tantalum, titanium, aluminum oxide ceramics, organic synthetic resins, defined alloys and other materials. An improvement of the characteristics of

the implant is obtained by a coating of the surface. In DE-OS 2 324 867 it is described that lithium, boron, carbon, fluorine, sodium, magnesium, silicon, phosphorus, potassium and/or calcium ions are embedded in the surface in order to enhance the tissue compatibility of the surface. By this feature the integration with the tissue can be accelerated, but the detrimental influence of the implant materials which migrate by diffusion into the implant site is not reduced.

This may be obtained by passivating the implant surface as described in DE-OS 2 838 759. Here, an attempt is made to apply a passivating coating in order to prevent the diffusion of the implant material ions and to create a physiologically active layer which provides the compatibility of the implant surface and the implant site. The application of these coatings is only possible by using expensive methods of vacuum technology. A further disadvantage consists in the fact that the strength of adhesion of the layers on the implant surface and on each other is not always satisfactory, depending on the method used.

OBJECT OF THE INVENTION

It is the object of the invention to provide an implant having a high tissue compatibility and a long dwelling time.

DESCRIPTION OF THE PRINCIPLE OF THE INVENTION

The object of the invention consists in the manufacture of implants with a surface layer which has tissue compatibility with respect to the implant site, passivating characteristics with respect to the diffusion of implant

material ions and a strong adhesion of the coating on the implant.

The object is achieved in accordance with the invention by using an implant made of valve metal or its alloys or of a material coated with valve metal or its alloys as a hemi- or endoprosthesis which is provided with a passivating and physiologically active coating which is an anodic oxide layer obtained by spark discharge in aqueous solutions which contains stimulators in the form of anions or cations and thermically smelted inclusions as adhesion promoters.

The anodic oxidation with spark discharge is carried out in accordance with DD-WP 142 360.

The aqueous electrolytes in which the anodic oxidation with spark discharge is carried out contain stimulators for the integration of the implant into the living body in the form of the anions phosphate, silicate, fluoride, carbonate, borate and in the form of the cations Na, K, Ca, Mg individually or mixtures thereof, in concentrations preferably from 0.01 to 1 mol/l. These stimulators provide a substance identity of the implant surface and the implant site.

The anodic oxidation with spark discharge results in the formation of a significant specific oxide. The oxide formed under method-specific plasma conditions is characterized by its characteristic surface structure having thermically smelted inclusions which are excellent adhesion promoters. The surface structure of this oxide is adapted to the medical requirements by varying the method parameters.

These thermodynamically stable oxide modifications have strong adhesion on the implant material and are corrosion resistant and therefore provide a high dwelling time even in the living organism.

The manufacture of the coated implants is usually done in a one-step process of a technologically simple and uncomplicated coating.

In order to create tissue specific characteristics of the implant an aftertreatment in specifically active media such as H_3BO_3 , amino acids, antibiotics et al. may be carried out.

EMBODIMENT

The invention will be described more in detail with reference to two examples. An aluminum coated stainless steel shaft of an endoprosthesis is provided with an anodic oxide layer of 10 μm thickness by using spark discharge in an electrolyte containing 0.8 mol/l of fluoride and carbonate and 0.4 mol/l phosphate and 0.1 mol/l borate. The result is a caterpillar-like surface structure which has thermically smelted inclusions and in which the physiologic active ions are embedded as stimulators. Thereby the tissue compatibility and excellent adhesion promotion are obtained.

A coated implant made of tantalum obtains a strongly adhering compact layer of Ta_2O_5 containing the corresponding stimulators, if the tantalum implant is subjected to the anodic oxidation using spark discharge as described in embodiment 1.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.